

DERWENT-ACC-NO: 1973-02442U

DERWENT-WEEK: 197302

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coated porous articles - using aqs  
suspension of beads of vinyl (co) polymer

PATENT-ASSIGNEE: ROEHM GMBH[ROHG]

PRIORITY-DATA: 1971DE-2135828 (July 17, 1971)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
BE 785700 A	000	N/A		N/A
CA 991487 A	000	N/A	June 22, 1976	N/A
DD 97906 A	000	N/A		N/A
DE 2135828 A	000	N/A		N/A
DE 2135828 B	000	N/A		N/A
FR 2146220 A	000	N/A		N/A
GB 1374901 A	000	N/A	November 20, 1974	N/A
NL 7209697 A	000	N/A		N/A
US 3870557 A	000	N/A	March 11, 1975	N/A

INT-CL (IPC): B44D001/02, C08F001/11 , D06M015/16 ,  
D06N003/04

ABSTRACTED-PUB-NO: BE 785700A

BASIC-ABSTRACT:

Homo- and copolymer beads prepd. by suspension polymerising

ethylenically  
unsatd. cpds. and having a glass transition temp. <35  
degrees C are used in  
the form of an aqs. suspension for coating and/or  
reinforcing flat porous  
articles. Esp. useful for coating synthetic leathers or  
woven or nonwoven  
fabrics. The coated materials remain porous or microporous,  
and have an  
increased strength. Coated carpets have a good slip  
resistance. Synthetic  
chamois leather with a high moisture absorption can also be  
produced.

TITLE-TERMS: COATING POROUS ARTICLE SUSPENSION BEAD VINYL CO  
POLYMER

DERWENT-CLASS: A18 A31 A87 F06 P78

CPI-CODES: A04-G04; A12-B02A; F03-E01; F04-B01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 012 031 034 04- 051 072 074 076 077 079 081  
082 083 086 145  
150 252 253 27& 28& 339 340 39& 397 398 431 432 434 436 440  
443 477 481 483 532  
533 535 536 540 551 567 575 592 593 595 597 599 604 608 679  
012 031 04- 074 076  
081 150 339 340 347 39& 397 398 431 432 434 436 440 443 477  
532 533 535 536 540  
551 567 575 592 593 595 597 599 604 608 688

⑤

Int. Cl.:

D 06 n, 3/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl: 81, 4

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 135 828

Aktenzeichen: P 21 35 828.1

Anmeldetag: 17. Juli 1971

Offenlegungstag: 1. Februar 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤④

Bezeichnung: Kunststoff suspensionen zum Beschichten oder/und Verfestigen poröser Flächengebilde

⑥①

Zusatz zu: —

⑥②

Ausscheidung aus: —

⑦①

Anmelder: Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

Vertreter gem. § 16 PatG. —

⑦②

Als Erfinder benannt Fink, Herbert, Dr., 6101 Bickenbach; Munzer, Manfred, Dr., 6140 Bensheim; Dinklage, Horst, 6100 Darmstadt-Arheilgen

DI 2135828

Kunststoffsuspensionen zum Beschichten oder/und Verfestigen  
poröser Flächengebilde

Es ist bekannt, Kunststoffdispersionen zur Verfestigung und zum Beschichten von Flächengebilden, insbesondere textiler Art, zu verwenden. Kunststoffdispersionen sind bekanntlich latexartig anfallende Polymerisate. Ausgehend von einem Zweiphasensystem, bestehend aus Monomerem bzw. einem Monomerengemisch und Wasser wird in Gegenwart von Emulgatoren und unter mechanischer Rührung unter der Einwirkung von in der Wasserphase löslichen, Radikale liefernden Beschleunigern die Polymerisation des Monomeren bzw. Copolymerisation der Monomeren durchgeführt. Dieses Verfahren ist wohl das zur Zeit im technischen Maßstab am meisten benutzte Polymerisationsverfahren. Kunststoffdispersionen haben einen weiten Anwendungsbereich gefunden, darunter die eingangs erwähnte Verwendung zur Verfestigung und zum Beschichten von Flächengebilden.

Aus einer auf eine Oberfläche aufgetragenen Kunststoffdispersion bildet sich beim Trocknungsprozeß - und zwar praktisch gleichermaßen wie beim Auftragen der Lösung eines Kunststoffs in einem organischen Lösungsmittel durch Verdampfen des letzteren - ein zusammenhängender Film. Die Bildung eines solchen Films ist in vielen Fällen erwünscht. In anderen Fällen ergreift man besondere Maßnahmen, um den auf der Oberfläche eines Flächengebildes oder im Innern des Flächengebildes entstandenen Kunststoffilm für Luft und Wasserdampf durchlässig, d.h. porös, zu gestalten, z.B. dann, wenn mittels einer solchen Dispersion ein Kunstleder oder ein für die Herstellung von Bekleidungsstück n vorgesehenes textiles Material hergestellt wird. -

Auch in den Fällen, in denen auf einem Flächengebilde, z.B. auf einem Gewebe, nur eine oberflächliche Beschichtung vorgenommen werden soll, dringen die dispergierten Kunststoffteilchen in das Material ein, da dessen Hohlräume oder Poren in der Regel größer sind als dispergierte Kunststoffpartikel. Dem Fachmann ist zwar geläufig, daß ein unerwünschtes Eindringen der dispergierten Teilchen in ein zu beschichtendes Material durch Verdickung der Dispersion auf an sich bekannte Weise verringert werden kann, jedoch läßt sich das sogenannte "Durchschlagen" der Dispersion, insbesondere beim maschinellen Auftrag, häufig nicht im gewünschten Umfange verhindern.

Bei Verwendung der den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildenden Beschichtungs- und Verfestigungsmittel zum Ausrüsten bzw. Veredeln textiler Flächengebilde entstehen Produkte, die porös bzw. mikroporös bleiben. Mittel der erfindungsgemäßen Art dienen beispielsweise dem Aufbau einer Beschichtung auf Flächengebilden, wobei die entstandene Beschichtung auch heissiegelfähig oder selbstklebend sein kann. In anderen Fällen werden mit den neuen Mitteln Vliesstoffe verfestigt, Gewebe schiebefest gemacht, Dekostoffe und Teppiche rückseitig ausgerüstet, um diese z.B. noppenfest oder rutschfest zu machen. Auch das Kaschieren von Geweben für mannigfaltige Zwecke kann mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mittel durchgeführt werden. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die Saugfähigkeit von Geweben und Vliesen, die zur Erhöhung ihrer mechanischen Widerstandsfähigkeit mit Suspensionen der infrage stehenden Art behandelt worden sind, erhalten bleibt, so daß solche präparierten Gewebe oder Vliese z.B. einen ausgezeichneten Fensterlederersatz darstellen oder auch als Hygieneartikel Verwendung finden. Bekanntlich wird demgegenüber das Saugvermögen von mit Kunststoffdispersionen ausgerüsteten textilen Gebilden in einem erheblichen Maße verringert.

Beschichtungs- und Verfestigungsmittel der neuen Art können

209885/1094

durch Wahl von Art und Menge der miteinander zu polymerisierenden Monomeren und durch die bei ihrer Herstellung eingehaltenen Polymerisationsbedingungen innerhalb weiter Grenzen im gleichen Sinne variiert werden wie dies von der Herstellung von Kunststoffdispersionen bekannt ist. Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Verfestigungsmitteln können harte bis weiche oder, wie bereits angegeben, auch selbstklebende Beschichtungen hergestellt werden.

Beschichtungs- und Verfestigungsmittel der infrage stehenden Art unterscheiden sich von den bisher für die gleichen Zwecke gebräuchlichen Kunststoffdispersionen dadurch, daß sie wäßrige Suspensionen von nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren, auch Perlpolymerisationsverfahren genannt, hergestellten Homo- oder Copolymerisaten darstellen, wobei solche Kunststoffe zur Anwendung kommen, die "weiche Perlen" bilden. Als Maß für die Weichheit bzw. Härte der erfindungsgemäßen Suspensionspolymerisate wird dabei die "Glasübergangstemperatur"  $T_g$  (glass transition temperature) benutzt. Es sei erwähnt, daß sich auch die mit Hilfe des Torsionsschwingungsversuchs (DIN 53445) ermittelten Meßwerte als Kennzeichen dieser Suspensionspolymerisate eignen würden. - Für eine große Anzahl makromolekularer Verbindungen kann die Glasübergangstemperatur aus Tabellenwerten abgelesen werden.

Beispielsweise werden im "Polymer Handbook" von Brandrup und E.H. Immergut, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York · London · Sydney, 1966, in dem Kapitel III - Solid State Properties, Seiten 61 bis 85, die Glastemperaturen einer sehr großen Anzahl von Homo- und Copolymerisaten aufgeführt, sowie Wesen und Bestimmungsmethoden dieser Kenngröße erläutert.

Homo- und Copolymerisate der erfindungsgemäß zu verwendenden Art sind einmal dadurch gekennzeichnet, daß sie, wie bereits ausgeführt, als Suspensionspolymerisate her-

gestellt werden, in Form ihrer wäßrigen Suspension zur Anwendung kommen und zum andern einen  $T_g$ -Wert  $< 35^\circ\text{C}$  ( $< 308^\circ\text{K}$ ) aufweisen.

Die Suspension- oder Perlpolymerisation polymerisierbarer monomerer Verbindungen kann bekanntlich als eine gut gekühlte Blockpolymerisation aufgefaßt werden, bei der wasserunlösliche Monomere in Gegenwart sogenannter Suspensionsstabilisatoren oder Verteilungsmittel, z.B. Gelatine, Pektin, wasserlösliche Stärke und synthetische Hochmolekulare, oder auch in Wasser suspendierte Stoffe, wie Talkum, Magnesiumcarbonat oder Aluminiumhydroxyd, unter Rühren in Wasser in Form feiner Tröpfchen verteilt und unter der Einwirkung von im Monomeren löslichen Beschleunigern polymerisiert werden. Bei der Polymerisation werden die zunächst flüssigen Tröpfchen gummiartig und schließlich fest. Ziel der Suspensionspolymerisation ist bisher in aller Regel die Herstellung von Festprodukten, die sich in einfacher Weise, z.B. durch Filtration, von der wäßrigen Phase abtrennen lassen und die als "harte", d.h. nicht zusammenklebende, perlförmige Teilchen entstehen. Die Herstellung von Suspensionspolymerisaten aus "weichen Kunststoffen", d.h. die Herstellung solcher Produkte, die bei Abtrennung der wäßrigen Phase zusammenkleben, erschien bisher im Hinblick auf das genannte Ziel der Suspensionspolymerisation, nämlich das Polymerisat in einfacher Weise abtrennen und trocknen zu können, widersinnig. Die Verwendung eben solcher Perlpolymerisate als Beschichtungs- und Verfestigungsmittel für poröse Flächengebilde aller Art ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Unter den genannten Flächengebilden sollen nicht nur textile Gewebe, Gewirke und Vliesstoffe, sondern auch Leder, Papier oder Flächengebilde aus anorganischen Fasern, wie Glasfaser oder Steinwolle, verstanden werden. In besonderen Fällen kann es vorteilhaft sein, die erfindungsge-

209885/1094

müssen Suspensionspolymerisate zum Beschichten oder Verkleben von Holz zu benutzen.

Auf die Technik der Suspensionspolymerisate im einzelnen braucht zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung nicht näher eingegangen zu werden. Es genüge der Hinweis, daß der Fachmann durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, insbesondere durch die Intensität des Rührens und durch Art und Menge des Suspensionsstabilisators, die Größe der entstehenden Perlen beeinflussen kann und es mit diesen Maßnahmen in der Hand hat, Perlen mit einem Durchmesser von z.B. 1/100 bis einigen Millimetern herzustellen. - Während es für die Ausbildung definierter Monomerentröpfchen und zur Verhinderung des Verklebens der entstehenden kugelförmigen Polymerisatteilchen während des Polymerisationsvorgangs unerlässlich ist, dem System die bereits erwähnten Suspensionsstabilisatoren oder Verteilungsmittel zuzusetzen, kann es zweckmäßig sein, die fertige Perlsuspension in dem Sinne zusätzlich zu stabilisieren, daß ein Absitzen der Feststoffteilchen - dann nämlich, wenn deren Dichte größer als die der wässrigen Phase ist - bzw. ein Aufschwimmen der Feststoffteilchen - bei einem geringeren spezifischen Gewicht der Perlen als das des Wassers - und damit ein bei langer Lagerzeit nicht auszuschließendes Verkleben verhindert wird. Eine solche Stabilisierung erreicht man bei Perlen, deren Dichte größer als 1 ist, z.B. derart, daß man der Suspension wasserlösliche Salze, z.B. Kochsalz, oder andere, die Dichte der wässrigen Phase beeinflussende Stoffe, zusetzt. - Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung besteht darin, die wässrige Phase zu verdicken. Hierfür eignen sich makromolekulare Naturprodukte (Stärke, Alginate, Pektine), deren abgewandelte Formen (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose usw.) und synthetisierte makromolekulare Produkte. Beispiele für die zuletzt genannte Stoffklasse

209885/1094



sind carboxylgruppenhaltig Copolymerisate oder deren Alkalisalze, etwa Copolymerisate der Acryl- oder Methacrylsäure, sowie Polyvinylpyrrolidon.

Von den im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendbaren Monomeren, die nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren in Perlpolymerisate übergeführt werden können, seien in erster Linie Acrylester mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkoholrest, Methacrylester mit 4 bis 18 C-Atomen im Alkoholrest, Butadien, Vinylidenchlorid und Vinylester genannt. Diese Monomeren können im Gemisch miteinander oder auch zusammen mit solchen Monomeren, die als Homopolymerisate harte Produkte ergeben, polymerisiert werden. In dem zuletzt genannten Falle ist der Mengenanteil, in denen harte Homopolymerisate ergebende Monomere, z.B. Methacrylsäuremethylester oder -äthylester, (Meth-)Acrylnitril, Acryl- oder Methacrylamid sowie deren Quaternierungsprodukte oder Styrol, mitverwendet werden können, durch die Forderung begrenzt, daß die Glasübergangstemperatur des entstandenen Polymerisats den die Erfindung kennzeichnenden Grenzwert nicht überschreiten darf. Der Einbau äthylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren kann in manchen Fällen zweckmäßig sein, wobei der Anteil dieser Komponente nur so groß sein darf, daß die entstandenen Produkte zwar beschränkt quellbar, jedoch nicht wasserlöslich sind. - Es sei darauf hingewiesen, daß eine die erfindungsgemäß zu verwendenden Suspensionspolymerisate kennzeichnende Glasübergangstemperatur  $T_g$  durch die Mitverwendung sogenannter "äußerer Weichmacher", z.B. Phthalsäureester, auch in jenen Fällen eingestellt werden kann, in denen das zu polymerisierende Monomere bzw. Monomergemisch ohne Zusatz solcher Weichmacher zu Polymerisaten mit höheren Glasübergangstemperaturen führen würde.

Am Aufbau der erfindungsgemäß zu verwendenden Suspensionspolymerisate können vernetzend wirkende Monomere beteiligt sein, jedoch mit der Maßgabe, daß eine Vernetzung des suspendierten Teilchens nur in einem solchen

209885/1094

Maße vorliegen darf, daß die gewünschte Bildung eines porösen Films und dessen haftfeste Verbindung mit dem zu beschichtenden bzw. zu verfestigenden Material nicht verhindert wird. Ein Beispiel für solche Vernetzungsmechanismen ist die Mitverwendung von Methylol- bzw. Methylolätherverbindungen von Acryl- und Methacrylsäureamid oder von Monomeren mit mindestens 2 C-C-Doppelbindungen im Molekül als Comonomere. Auch durch Pfropfreaktionen kann bekanntlich eine Vernetzung makromolekularer Verbindungen erzielt werden.

In besonderen Fällen kann es vorteilhaft sein, Mittel der erfindungsgemäßen Art mit Kunststoffdispersionen der bekannten Art zu kombinieren, um beispielsweise das Filmbildungsvermögen des Kunststoffes zu erhöhen. Auch die Verwendung von Mischungen verschiedener Kunststoff Suspensionen, die sich hinsichtlich Zusammensetzung, Teilchengröße und Molekulargewicht unterscheiden, kann vorteilhaft sein.

Kunststoff Suspensionen der erfindungsgemäßen Art können mit Vorteil mit einem Feststoffgehalt von 50 bis 70 Gew.-% hergestellt und - ggf. unter Durchführung der erwähnten Stabilisierungsmaßnahmen - in dieser Form gelagert und verschickt werden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern den Erfindungsgegenstand, ohne den nachgesuchten Schutz auf eben die beschriebenen Ausführungsformen zu beschränken. Es sei darauf hingewiesen, daß sich für einen jeweiligen Verwendungszweck durch die stoffliche Zusammensetzung des Suspensionspolymerisats und seine mittlere Teilchengröße quasi maßgeschneiderte Produkte herstellen lassen. Allen diesen Produkten ist gemeinsam, daß sie, gegebenenfalls durch Anwendung zusätzlicher Stabilisierungsmaßnahmen, lange Zeit gelagert werden können.

Die Mittel der erfindungsgemäßen Art können auf die zu beschichtenden oder zu verfestigenden Flächengebilde in

mannigfaltiger Weise, z.B. durch Streichen, Bedrucken  
mittels Walze oder Schablone, Pflatschen oder Besprühen,  
aufgebracht werden. In manchen Fällen kann es vorteilhaft  
sein, einen Schaumauftrag der an sich bekannten Art zu  
wählen.

# I. Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Kunststoffsuspensionen

Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Polymerisate werden in einem 2 l -Glasrundkolben mit Dreieckrührer bzw. in einem 100 l -V 4A-Kessel mit Impeller-rührer und Wellenbrecher hergestellt. Die Beheizung erfolgt im ersten Fall durch ein Wasserbad, im zweiten Fall durch einen Heizmantel mit Wasserumlauf. Beide Apparaturen sind mit Temperaturfühlern, Rückflußkühler und Einrichtungen für die Spülung mit Inertgas ausgerüstet, die Rührgeschwindigkeit läßt sich über Getriebe variieren. Bei der Polymerisation von Monomeren, die bei der Polymerisationstemperatur gasförmig vorliegen (z.B. Vinylidenchlorid) wird der 100 l -Kessel druckdicht verschlossen.

Die Polymerisation wird in folgender Weise durchgeführt:

Der Verteiler (Suspensionsstabilisator) wird in der vorgelegten Gesamtmenge an entionisiertem Wasser unter Rühren, Durchleiten von Inertgas ( $N_2$  bzw.  $CO_2$ ) und Aufheizen auf Polymerisationstemperatur ( $65 - 80^\circ C$ ) gelöst bzw. suspendiert. Als wasserlösliche Verteiler werden, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, teilweise verseiftes Polyvinylacetat (Handelsname: Mowiol N 70 - 88) oder das Natriumsalz eines aus Methacrylsäure und einem ihrer höheren Alkylester ( $> 4 C$  im Alkoholrest) aufgebauten Mischpolymerisats - in der Tabelle als PMAS-Copol. bezeichnet - verwendet. Zur Erzeugung eines wasserunlöslichen Verteilers wird aus Aluminiumsulfat mittels Sodalösung Aluminiumhydroxyd ausgefällt. Zur Verbesserung der Verteilerwirkung werden 5 %, berechnet auf  $Al(OH)_3$  eines C 14 bis 16-Alkylsulfonats in Form des Natriumsalzes (Handelsname: Statexan K 1) zugesetzt.

In diese Verteilerlösung bzw. -suspension wird die Monomerenphase, die den Initiator und ggf. Molekulargewichtsregler und sonstige Zusätze, wie Weichmacher, Farbstoffe usw. in gelöster Form enthält, eingebracht und durch die Scherwirkung des Rührers in Form feiner Tröpfchen dispergiert.

Form und Drehzahl des Rührers sind in weiten Grenzen variierbar. Voraussetzung ist, daß durch das Rührsystem neben der Dispergierung des Monomeren zu Tröpfchen gewünschter Größe eine so starke Vertikalumwälzung des Kesselinhalts erfolgt, daß das durch Dichteunterschiede zwischen Wasser- und Monomerphase bedingte Aufrahmen bzw. Absinken der Monomertröpfchen verhindert wird. Als für die Perlpolymerisation geeignete Monomere kommen vor allem in Wasser schwer- bzw. unlösliche Verbindungen in Betracht, doch können auch wasserlösliche Monomere, wie Acryl- oder Methacrylsäure und deren (ggf. substituierte) Amide in untergeordneter Menge mitverwendet werden. Entscheidend für das Gelingen einer Perlpolymerisation ist hierbei, daß das Verteilungsgleichgewicht dieser Monomeren zwischen Wasser- und Monomerenphase die Polymerisation im Monomerentröpfchen ermöglicht. Das Mengenverhältnis zwischen Wasser- und Monomerenphase wird zwischen 4 : 1 und 1,5 : 1 variiert. Bei dem in der Regel verwendeten Verhältnis von 3 : 1 ergeben sich folgende Ansatzgrößen:

2 l	- Rundkolben	: 900 g Wasser,	300 g Monomeres
100 l	- Kessel	: 45 kg Wasser,	15kg Monomeres

Bei der Wahl der Polymerisationshilfsmittel (Initiator, Regler) unterliegt man für die Herstellung der weichen Perlen nur den für die Perlpolymerisation allgemein gültigen Beschränkungen, z.B. hinsichtlich des Lösungsverhaltens dieser Zusätze gegenüber Wasser und Monomeren.

Die Zusammensetzungen der hergestellten Perlpolymerisate sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Während der Polymerisation wird die Außentemperatur (Wasserbad bzw. Umlaufheizung) konstant gehalten. Die Innentemperatur steigt aufgrund der frei werdenden Polymerisationswärme an und erreicht nach etwa 30 - 120 Min. ein Maximum, das etwa 10 - 20°C über der Anfangstemperatur liegt.

Die erreichte Temperatur wird durch Regelung der Heizung etwa 2 Stunden konstant gehalten, danach wird der Ansatz auf etwa 25°C abgekühlt und in einen Vorratsbehälter abgelassen.

Durch nachfolgende Abtrennung eines Teiles der Wasserphase wird der Feststoffgehalt der Perlsuspension auf 50 % eingestellt.

Da in der Regel Dichteunterschiede zwischen Perlpolymerisat und Wasserphase bestehen, setzt sich das Polymerisat entweder ab oder schwimmt auf. Die Wirkung des vor der Polymerisation zugesetzten Verteilers reicht jedoch in der Regel aus, um ein Verkleben der Perlen unter diesen Bedingungen auch bei längerer Lagerung zu verhindern.

Die mittlere Teilchengröße der Polymerisatperlen wird, soweit angegeben, mikroskopisch bestimmt.

Zur Kennzeichnung der Molekülgröße ist der bei 20°C in Chloroform gemessene  $\eta_{sp}/c$ -Wert (Makromolekulare Chemie 7, S. 294, 1952) angegeben.

T a b e l l e

Suspension	Apparatur	%-Verteiler bez. auf Monomergemisch	Zusammensetzung der Polymerisationsansätze	Initiator	Regler	Pol. temp. °C	Rübrg. U/min	Perlgröße mm	$\eta_{sp}/c$ cm <sup>3</sup> /g	T <sub>g</sub> °C
A	Kessel	0,4 Al(OH) <sub>3</sub>	Butylacrylat/ MMA 2/ AN 3)	0,5 Lauroylperoxid 0,2 t-Butylperoktoat	0,2 Dodecylmercaptan	75	75	0,20	84	+25
B	"	0,4 Al(OH) <sub>3</sub>	Butylacrylat/ AN/Methylolmethacrylamid/ Methacrylamid 78/19,5/1,5/1	0,4 Lauroylperoxid 0,1 t-Butylperoktoat	0,2 "	75	75	0,25	97	-22
C	"	0,4 Al(OH) <sub>3</sub>	Butylacrylat/ AN 80/20	0,3 Lauroylperoxid	0,2 "	75	75	0,20	77	-25
D	"	0,1 PMAS-Copol	Butylacrylat/AN 80 20	0,3 Lauroylperoxid	0,5 Äthylhexylthioglykolat	75	75	0,25	50	-25
E	Kolben 1,0 <sup>5)</sup> Mowiol <sup>1)</sup>		Äthylacrylat/ Methylolmethacrylamid/Methacrylamid 95/3/2	0,5 Lauroylperoxid	0,2 Dodecylmercaptan	75	470	0,20	unlös.	-20
F	"	0,4 Al(OH) <sub>3</sub>	Butylacrylat/ MMA 80/20	0,2 AIBN <sup>4)</sup>	0,2 Dodecylmercaptan	75	470	0,20	87	-23
G	"	"	2-Äthylhexylacrylat/Methylolmethacrylamid 98,5/1,5	0,3 t-Butylperivalat	0,1 Dodecylmercaptan	65	470	0,20	unlös.	< -30
H	"	"	Butylacrylat/MMA 45/55	0,2 AIBN	0,2 "	75	470	0,20	88	+33
1) Polyvinylalkohol 2) Methylmethacrylat 3) Acrylnitril 4) Azoisobuttersäuredinitril										
5) Macromolekulare Chemie 1952, 294										

## II. Anwendungsbeispiele

Die in der Tabelle angeführten Perlsuspensionen wurden durch Zusatz von 0,5 % Hydroxyäthylcellulose (<sup>®</sup> NATROSOL 250HR, Hercules Powder Comp.) auf eine streichfähige Konsistenz gebracht.

### Beispiel 1

Ein Baumwollgewebe (Cretonne C 42, 24/21, gebleicht und entschlichtet) wurde mit der Perlsuspension A im Streichverfahren beschichtet (Auftragshöhe: 500  $\mu$ ). Anschließend wurde bei 100°C getrocknet.

Im Vergleich zu einer analog durchgeführten Beschichtung mit einer 50%igen, durch Zusatz von 0,8 % Natrosol 250 HR verdickten, wässrigen Dispersion, deren Polymerisatphase die gleiche Zusammensetzung wie das der Perlsuspension A zugrunde liegende Polymerisat hatte, ergaben sich bei der Bestimmung der Luftdurchlässigkeit nach DIN 53887 (Prüffläche: 10 cm<sup>2</sup>) folgende Werte:

Beschichtung mit Perlsuspension A: 135 ml/min

Beschichtung mit Dispersion: 74 ml/min

Die Beschichtung mit der Perlsuspension ist beim Auftropfen von Wasser stark saugend, während auf der Dispersionsbeschichtung Wassertropfen abperlen.

### Beispiel 2

Ein durch Nadeln und anschließend durch Imprägnieren mit einer Acrylharzdispersion verfestigter Vliesstoff wurde mit der Perlsuspension B im Direktverfahren beschichtet (Auftragshöhe: 300  $\mu$ ) und bei 100°C getrocknet. Dann wurde mit der 20 %igen Lösung eines Einkomponenten-Polyurethans in Dimethylformamid, Tetrahydrofuran und Methyläthylketon unter Zusatz von 1 % Diphenylsulfon-3,3'-disulfohydrazid (<sup>®</sup> POROFOR D 33, Bayer) schlußlackiert (Auftragshöhe: 100  $\mu$ )



und 2 min bei 160°C getrocknet. Die Luftdurchlässigkeit betrug 149 ml/min, während bei einem analogen Beschichtungsaufbau unter Verwendung einer der Perlsuspension B bezüglich Zusammensetzung, Trockengehalt und angewandter Verdickungsmittelmenge entsprechenden Dispersion eine Luftdurchlässigkeit von nur 49 ml/min gemessen wurde.

### Beispiel 3

Auf ein Baumwollgewebe (Cretonne C 42) wurde die Perlsuspension C mit einer Auftragshöhe von 200 µ aufgestrichen. Das gleiche Gewebe wurde aufkaschiert und die Kaschierung bei 110°C getrocknet. Eine analoge Kaschierung wurde auf Dispersionsbasis hergestellt.

Bei der Bestimmung der Luftdurchlässigkeit ergaben sich folgende Werte:

Kaschierung mit Perlsuspension C: 150 ml/min

Kaschierung mit Dispersion: 85 ml/min

Die unter Verwendung der Perlsuspension hergestellte Kaschierung ist im Griff deutlich weicher.

### Beispiel 4

Unter Verwendung der Perlsuspension D wurde auf einem Baumwollgewebe (Cretonne C 42) mit einer Auftragshöhe von 300 µ eine Beschichtung im Streichverfahren hergestellt und bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde während 1 min ein Baumwollgewebe bei 160°C auf die Beschichtung aufgesiegelt. Die erhaltene Kaschierung ist im Griff deutlich weicher, ferner luftdurchlässiger und stärker saugfähig als eine unter Verwendung einer entsprechenden Acrylharzdispersion hergestellte Kaschierung. Die Festigkeiten der Siegelung liegen in der gleichen Größenordnung.

### Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß der

Beschichtungsauftrag der Perlsuspension D mit Hilfe einer Schablone punktförmig ( $\varnothing$  ca 1 mm) ausgeführt wurde.

Im Vergleich zu der Kaschierung, die in Beispiel 4 beschrieben ist, wurde ein wesentlich weicherer Griff erzielt.

#### Beispiel 6

Auf ein Zellwollvlies (Flächengewicht: ca  $50 \text{ g/m}^2$ ) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 120 % wurde die Perlsuspension E mit Hilfe einer Rotationsschablone (40 mesh) aufgedruckt. Nach ~~einer~~ Trocknung <sup>auf dem</sup> ~~im~~ Siebtrommeltrockner bei  $140^\circ\text{C}$  wurde ein gut verfestigter Vliesstoff erhalten.

#### Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Perlsuspension E nach Verdünnen mit Wasser auf einen Trockengehalt von 20 % im Luftzerstäubungsverfahren auf das Vlies aufgesprüht wurde. Der Durchmesser der verwendeten Düse betrug 1,2 mm. Auf jede Vliesseite wurden  $25 \text{ g Sprühflotte/m}^2$  aufgebracht. Auch hier wurde nach der Trocknung ein gut verfestigter Vliesstoff erhalten.

#### Beispiel 8

Ein Wattierungsvlies auf Basis von PES-Fasern wurde mit der auf 20 % Trockengehalt verdünnten Perlsuspension H, wie in Beispiel 7 angeführt, besprüht und bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Vlies zeigte eine gute Oberflächenverfestigung. Die Sprungelastizität und Bauschigkeit war ausgezeichnet.

#### Beispiel 9

Ein Wirkpelz (PAL-Faser) wurde unter Verwendung der Perlsuspension B, die zuvor auf einen Trockengehalt von 40 %

verdünnt worden war, rückseitig im gespannten Zustand gepflastert und durch 130°C heiße Luft im Spannrahmen getrocknet, wobei die Luftzufuhr so geregelt war, daß nur die appretierte Warensseite erhitzt wurde. Die Auflage betrug 60 g/m<sup>2</sup>. Der Wirkpelz zeigte eine gute Florfestigkeit und eine zufriedenstellende Dimensionsstabilität. Die überwiegend an der Oberfläche der Warenrückseite sitzenden perlformigen Binderteilchen ermöglichten eine nachträgliche Kaschierung mit einem Abdeckgewebe, wie z.B. einem Perlon-Charmeuse, oder einem in Beispiel 2 beschriebenen Synthesleder.

#### Beispiel 10

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die rückseitige Verfestigung des Wirkpelzes mit einer Appreturflotte, die durch Mischen der Perlsuspension B mit einer 50 %igen Acrylharzdispersion im Verhältnis 1:1 und durch anschließendes Verdünnen auf einen Trockengehalt von 40 % hergestellt worden war, vorgenommen wurde. Die Polymerisationsphase der Dispersion hatte die folgende Zusammensetzung:

96 Teile Acrylsäurebutylester  
4 Teile N-Methylol-methacrylamid

Durch diese Arbeitsweise wurde eine deutliche Verbesserung bezüglich der Dimensionsstabilität erzielt, wobei jedoch noch ausreichend Binder an der Oberfläche vorhanden war, um eine nachträgliche Kaschierung zu ermöglichen.

#### Beispiel 11

Ein auf Basis von PP-Bändchen hergestellter synthetischer Rasen wird auf der Rückseite mit der Perlsuspension F beschichtet und bei 110°C getrocknet. Die Auflage betrug 200 g/m<sup>2</sup>. Die ausgerüstete Ware ist pol- und rutschfest.

Beispiel 12

Ein verfestigter PA-Nadelfilz (Flächengewicht ca.  $1000 \text{ g/m}^2$ ) wurde rückseitig mit der Perlsuspension G ganzflächig und auch streifenförmig beschichtet. Die Trocknung erfolgte bei  $120^\circ\text{C}$ . Bei der ganzflächigen Beschichtung betrug die Auflage ca.  $200 \text{ g/m}^2$ , bei der streifenförmigen Beschichtung  $80 \text{ g/m}^2$ .

Beide Muster ließen sich gut und leicht auf einen glatten Untergrund aufkleben. Die Haftung war ausgezeichnet.

Patentansprüche

1. Nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellte perlfförmige Homo- und Copolymerisate äthylenisch ungesättigter Verbindungen, deren Glastemperatur  $T_g$  (glass transition temperature)  $< 35^{\circ}\text{C}$  ist, in Form einer wäßrigen Suspension als Mittel für die Beschichtung oder/und Verfestigung poröser Flächengebilde.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Zusatzstoff, der die Dichte der wäßrigen Phase der Dichte des als Perlpolymerisat vorliegenden Kunststoffes angleicht.
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der wäßrigen Phase durch Zusatz eines Verdickungsmittels in einem solchen Maße erhöht wird, daß die Kunststoffteilchen auch bei längerer Lagerung weder absinken noch aufschwimmen.
4. Mittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der als Perlpolymerisat vorliegende Kunststoff zum überwiegenden Teil aus einem Ester der Acrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest aufgebaut ist.
5. Verfahren zur Herstellung verfestigter oder/und oberflächenbeschichteter poröser Flächengebilde unter Verwendung von Mitteln nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension der perlfförmigen Kunststoffteilchen durch Streichen, Tränken, Bedrucken, Beschäumen, Pflatschen oder Besprühen aufgetragen wird.